

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-251108

(43)Date of publication of application : 17.09.1999

(51)Int.Cl.

H01C 7/04

(21)Application number : 10-047838

(71)Applicant : NIPPON SOKEN INC  
DENSO CORP

(22)Date of filing : 27.02.1998

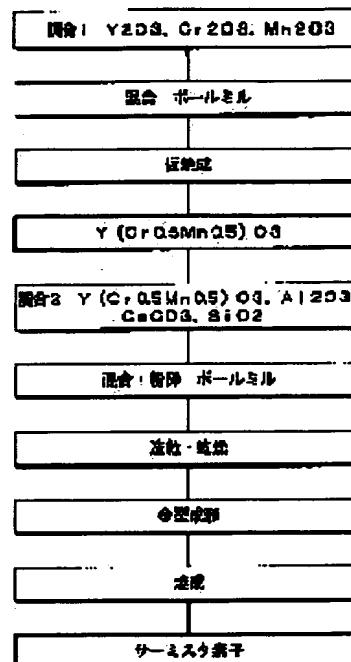
(72)Inventor : YAMADA MASANORI  
OGATA IPPEI  
KUZUOKA KAORU

## (54) THERMISTOR ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermistor element the changes in the resistance value of which is small, even when the element has heat history between the room temperature and 1,000° C and which has stable characteristics and a resistance value between 50 and 100kΩ in a temperature range from the room temperature to 1,000° C.

SOLUTION: The element section of a thermistor element is composed of a mixed sintered body aY(Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>.bAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of a perovskite type compound Y(Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or a mixed sintered body aY(Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>.b(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) of the compound Y(Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In the compound, the molar fractions (a) and (b) are set to satisfy the relations, 0.05≤a<1.0, 0<b≤0.95, and a+b=1.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3362659

[Date of registration]

25.10.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-251108

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月17日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 0 1 C 7/04

識別記号

F I  
H 0 1 C 7/04

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平10-47838  
(22) 出願日 平成10年(1998) 2月27日

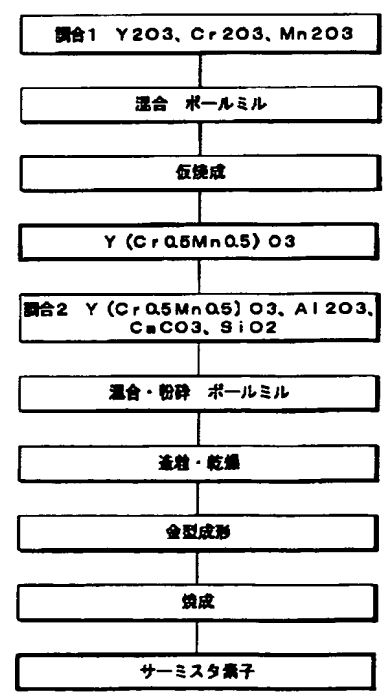
(71) 出願人 000004695  
株式会社日本自動車部品総合研究所  
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地  
(71) 出願人 000004260  
株式会社デンソー  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地  
(72) 発明者 山田 正徳  
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会  
社日本自動車部品総合研究所内  
(72) 発明者 緒方 逸平  
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会  
社日本自動車部品総合研究所内  
(74) 代理人 弁理士 伊藤 洋二 (外1名)  
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 サーミスタ素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 室温～1000℃の熱履歴等においても抵抗値の変化が小さく安定した特性を有し、室温～1000℃の温度範囲において抵抗値を50Ω～100kΩとしたサーミスタ素子を得る。

【解決手段】 サーミスタ素子1の素子部13は、ペロブスカイト系化合物であるY(Cr<sub>a</sub>, Mn<sub>b</sub>)O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との混合焼結体aY(Cr<sub>a</sub>, Mn<sub>b</sub>)O<sub>3</sub>・bAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>もしくは、Y(Cr<sub>a</sub>, Mn<sub>b</sub>)O<sub>3</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との混合焼結体aY(Cr<sub>a</sub>, Mn<sub>b</sub>)O<sub>3</sub>・b(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)から構成される。ここでモル分率aおよびbは、0.05≤a<1.0、0<b≤0.95、a+b=1の関係にある。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成物(M1M2)O<sub>3</sub>において、M1は元素周期律表第2A族及びLaを除く第3A族の元素から選択される少なくとも1種以上の元素であり、M2は元素周期律表第2B族、第3B族、第4A族、第5A族、第6A族、第7A族及び第8族の元素から選択される少なくとも1種以上の元素であり、

前記(M1M2)O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との混合焼結体(M1M2)O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなるサーミスタ素子。

【請求項2】 前記(M1M2)O<sub>3</sub>のモル分率をa、前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のモル分率をbとし、これらモル分率aおよびbが、 $0.05 \leq a < 1.0$ 、 $0 < b \leq 0.95$ 、 $a + b = 1$ の関係を満足することを特徴とする請求項1に記載のサーミスタ素子。

【請求項3】 組成物(M1M2)O<sub>3</sub>において、M1は元素周期律表第2A族及びLaを除く第3A族の元素から選択される少なくとも1種以上の元素であり、M2は元素周期律表第2B族、第3B族、第4A族、第5A族、第6A族、第7A族及び第8族の元素から選択される少なくとも1種以上の元素であり、

前記(M1M2)O<sub>3</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との混合焼結体(M1M2)O<sub>3</sub>・Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなるサーミスタ素子。

【請求項4】 前記(M1M2)O<sub>3</sub>のモル分率をa、前記Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とを合計したモル分率をbとし、これらモル分率aおよびbが、 $0.05 \leq a < 1.0$ 、 $0 < b \leq 0.95$ 、 $a + b = 1$ の関係を満足することを特徴とする請求項3に記載のサーミスタ素子。

【請求項5】 前記M1は、Y、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Yb、Mg、Ca、Sr、Ba、Scから選択する1種以上の元素であり、前記M2は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、Ga、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wから選択する1種以上の元素であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1つに記載のサーミスタ素子。

【請求項6】 前記M1はY、前記M2はCrとMnであり、前記(M1M2)O<sub>3</sub>はY(CrMn)O<sub>3</sub>であることを特徴とする請求項5に記載のサーミスタ素子。

【請求項7】 CaO、CaCO<sub>3</sub>およびCaSiO<sub>3</sub>のうち少なくとも1種とSiO<sub>2</sub>とからなる焼結助剤が含有されていることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1つに記載のサーミスタ素子。

【請求項8】 請求項1ないし7のいずれか1つのサーミスタ素子を有することを特徴とする温度センサ。

【請求項9】 請求項1または2に記載のサーミスタ素子を製造する製造方法において、  
仮焼成により前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりも平均粒径が大きい前記(M1M2)O<sub>3</sub>を得て、  
この(M1M2)O<sub>3</sub>と前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とを混合して粉

砕し、粉碎後におけるこの混合物の平均粒径を混合前の前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の平均粒径以下とした後、所定形状に成形、焼成することを特徴とするサーミスタ素子の製造方法。

【請求項10】 請求項1または2に記載のサーミスタ素子を製造する製造方法において、

前記M2の原料を前記M1の原料と共に混合して粉碎し、粉碎後におけるこの混合粉砕物の平均粒径を混合前の前記M1の原料の平均粒径以下でかつ0.5μm以下とした後に、仮焼成により前記(M1M2)O<sub>3</sub>を得て、

前記仮焼成により得られた前記(M1M2)O<sub>3</sub>と前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とを混合した後、所定形状に成形、焼成することを特徴とするサーミスタ素子の製造方法。

【請求項11】 前記仮焼成により得られた前記(M1M2)O<sub>3</sub>と前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とを混合して粉碎し、粉碎後におけるこの混合物の平均粒径を混合前の前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の平均粒径以下とした後、所定形状に成形、焼成することを特徴とする請求項10に記載のサーミスタ素子の製造方法。

【請求項12】 請求項3に記載のサーミスタ素子を製造する製造方法において、

仮焼成により前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりも平均粒径が大きい前記(M1M2)O<sub>3</sub>を得て、

この(M1M2)O<sub>3</sub>と前記Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とを混合して粉碎し、粉碎後におけるこの混合物の平均粒径を混合前の前記Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の平均粒径以下とした後、所定形状に成形、焼成することを特徴とするサーミスタ素子の製造方法。

【請求項13】 請求項3に記載のサーミスタ素子を製造する製造方法において、

前記M2の原料を前記M1の原料と共に混合して粉碎し、粉碎後におけるこの混合粉砕物の平均粒径を混合前の前記M1の原料の平均粒径以下でかつ0.5μm以下とした後に、仮焼成により前記(M1M2)O<sub>3</sub>を得て、

前記仮焼成により得られた前記(M1M2)O<sub>3</sub>と前記Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とを混合した後、所定形状に成形、焼成することを特徴とするサーミスタ素子の製造方法。

【請求項14】 前記仮焼成により得られた前記(M1M2)O<sub>3</sub>と前記Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とを混合して粉碎し、粉碎後におけるこの混合物の平均粒径を混合前の前記Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の平均粒径以下とした後、所定形状に成形、焼成することを特徴とする請求項13に記載のサーミスタ素子の製造方法。

【請求項15】 請求項3に記載のサーミスタ素子を製造する製造方法において、

前記M1の原料として少なくともY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むものを用い、

bis(dimethylthiocarbamoyl)disulfide (common name: thiram, melting point: 155 to 156°C), N-(2,3-dichloro-4-hydroxyphenyl)-1-methylcyclohexanecarboxamide (common name: fenhexamid, melting point: 153°C), manganese ethylenebis(dithiocarbamate) (polymeric) complex with zinc salt (common name: mancozeb, melting point: 192°C or above), 3-(3,5-dichlorophenyl)-N-isopropyl-2,4-dioxoimidazolidine-1-carboxamide (common name: iprodione, melting point: 134°C), 3'-isopropoxy-*o*-toluanilide (common name: mepronil, melting point: 92 to 93°C) (1RS, 2RS, 5RS; 1RS, 2RS, 5RS)-2-(4-chlorobenzyl)-5-isopropyl-1-(1H-1,2,4-triazole-1-ylmethyl)cyclopentanol (common name: ipconazole, melting point: 91 to 119°C), and the like.

族、第4A族、第5A族、第6A族、第7A族及び第8族の元素から選択される少なくとも1種以上の元素である)が好ましいことを実験的に見いだした。

【0009】ここで、Laは吸湿性が高く、大気中の水分と反応して不安定な水酸化物を作りサーミスタ素子を破壊する等の問題があるため、M2として用いない。一方、混合する相手方の材料としては、検討の結果、比較的高い抵抗値を有し且つサーミスタ材料の抵抗値を安定化するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (酸化アルミニウム)が好ましいことを実験的に見いだした。

【0010】請求項1記載の発明は、上記(M1M2)O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を混合焼結して混合焼結体(M1M2)O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなるサーミスタ素子としたものである。このサーミスタ素子を温度センサに組み込んで素子の抵抗値特性を調査したところ、室温～1000℃の熱履歴等においても抵抗値の変化が数%と小さく安定であり、室温～1000℃の温度域において、抵抗値は50Ω～100kΩであることが確認できた。

【0011】よって、請求項1記載の発明においては、室温～1000℃の高温域にわたって温度を検知可能で、室温～1000℃の熱履歴等においても抵抗値の変化が小さく安定した特性を持つサーミスタ素子、いわゆるワイドレンジ型サーミスタ素子を提供することができる。また、本発明者等の検討によれば、上記のペロブスカイト系化合物(M1M2)O<sub>3</sub>における各元素は、請求項5記載の発明のように、M1は、Y、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Yb、Mg、Ca、Sr、Ba、Scから選択する1種以上の元素であり、M2は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、Ga、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wから選択する1種以上の元素であることが実用上好ましい。

【0012】さらに、(M1M2)O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との混合比について検討を進めた結果、その混合比が所定範囲であれば、すなわち、請求項2記載の発明のように、上記の(M1M2)O<sub>3</sub>のモル分率をa、上記のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のモル分率をbとした場合、これらのモル分率aおよびbが、0.05≤a<1.0、0<b≤0.95、a+b=1の関係にあれば、より確実に請求項1記載の発明の効果を達成できることがわかった。

【0013】また、このように広い範囲でモル分率を変えることができるので、(M1M2)O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との両者を適宜混合、焼成することにより、抵抗値、抵抗温度係数を広い範囲で種々制御できる。また、上記混合焼結体(M1M2)O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>において、(M1M2)O<sub>3</sub>の相手としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とともにY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (酸化イットリウム)を含むものであってもよいことが、実験的にわかった。

【0014】請求項3記載の発明は、この知見に基づいてなされたものであり、混合焼結体(M1M2)O<sub>3</sub>・

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなるサーミスタ素子を提供する。本発明によれば、請求項1記載のサーミスタ素子と同様の効果を実現できる。そして、(M1M2)O<sub>3</sub>のモル分率a及びY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とを合計したモル分率をbが、請求項4記載の所定関係を満足すれば、より確実に請求項3記載の発明の効果を達成できることがわかった。

【0015】また、焼結体においては、各粒子の焼結性等を向上させるために焼結助剤を添加するが、種々の焼結助剤について実験検討の結果、請求項1～請求項5記載の混合焼結体については、請求項7記載の発明のように、CaO、CaCO<sub>3</sub>、およびCaSiO<sub>3</sub>のうち少なくとも1種とSiO<sub>2</sub>とからなる焼結助剤を用いることが好ましいことがわかった。それによって、焼結密度等に優れたワイドレンジ型サーミスタ素子が得られる。

【0016】ところで、実験を進めていくうちに、上記混合焼結体(M1M2)O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および混合焼結体(M1M2)O<sub>3</sub>・Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (以下、両混合焼結体をまとめて混合焼結体という)からなるサーミスタ素子を用いた温度センサにおいて、作製したセンサごとの検出温度精度が、室温～1000℃の温度域で±20～30℃のレベルにばらつくことがわかった。

【0017】ここで、これら混合焼結体は、通常M1やM2の酸化物を仮焼成して(M1M2)O<sub>3</sub>を得た(第1の調製工程)後、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、或いはY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (以下、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等と略す)と混合して成形焼成する(第2の調製工程)ことで得られる。なお、混合焼結体(M1M2)O<sub>3</sub>・Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>においてM1にYが含まれる場合には、第1の調製工程にて予めM1の原料としてのY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を過剰に加えて、仮焼成により(M1M2)O<sub>3</sub>の代わりに(M1M2)O<sub>3</sub>・Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を得てもよい。この場合、第2の調製工程にて、最終的に所望組成比の混合焼結体となるように、仮焼成により得られた(M1M2)O<sub>3</sub>・Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に適宜Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を混合する。

【0018】ここにおいて、よりいっそうの温度精度の向上(センサ毎の検出温度精度ばらつき低減)という面から、調合、成形、焼成条件等、サーミスタ素子の製造工程における各条件について調査を進めた。その結果、まず、上記温度精度のばらつきは、仮焼成により得られる(M1M2)O<sub>3</sub>または(M1M2)O<sub>3</sub>・Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (以下、仮焼成体という)の平均粒径がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の平均粒径よりも大きく、両者が均一に混合せず混合焼結体の組成がばらつき、結果として、サーミスタ素子の抵抗がばらつくことに起因することがわかった。よって、焼結前の混合状態において、仮焼成体の平均粒径をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の平均粒径と同等とすれば、組成の均一混合が実現できると考え検討を行った。

【0019】その結果、請求項9、請求項12及び請求項15記載の発明のように、仮焼成体を、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等

と混合、粉碎し、この混合物の平均粒径を、混合前の $Al_2O_3$ 等の平均粒径以下とすればよいことが実験的にわかった。すなわち、請求項9、請求項12及び請求項15の製造方法（第1の製造方法）を用いれば、微粒化により、仮焼成体と $Al_2O_3$ 等との均一混合が図られて、混合焼結体の組成変動が低減されるので、サーミスタ素子の抵抗値のばらつきを低減できる。従って、より良好なセンサ温度精度（センサ毎の温度精度ばらつきの少ない）を可能とするワイドレンジ型サーミスタ素子を提供できる。

【0020】更に、混合焼結体からなるサーミスタ素子を用いた温度センサの検出温度精度の向上の面から、サーミスタ素子の製造方法について調査を進めた結果、仮焼成体自体の組成ばらつきが、結果的に混合焼結体の組成ばらつき（つまり、サーミスタ素子の抵抗値ばらつき）に影響することがわかった。ここで、仮焼成体自体の組成ばらつきの原因について検討した一例を、仮焼成体 $Y(Cr, Mn)_2O_3$ を用いる場合、すなわち $(M1M2)_2O_3$ において $M1=Y$ 、 $M2=Cr$ 及び $Mn$ の場合について述べる。

【0021】 $Y(Cr, Mn)_2O_3$ の調製は、例えば、次のように行う（図1参照）。 $M1$ の原料である $Y_2O_3$ （平均粒径約 $1\mu m$ ）と、 $M2$ の原料である $Cr_2O_3$ （平均粒径約 $4\mu m$ ）及び $Mn_2O_3$ （平均粒径約 $7\mu m$ ）とを、 $Y:Cr:Mn=1:0.5:0.5$ のモル比で調合し、従来よりのボールミル等で混合・粉碎し、この混合物を $1000^\circ C$ 以上で仮焼成して、 $Y(Cr, Mn)_2O_3$ を得る。

【0022】ここで、ボールミル等での混合・粉碎では、混合・粉碎後の平均粒径は約 $2\mu m$ が限界で、また $Cr_2O_3$ 及び $Mn_2O_3$ の平均粒径は $Y_2O_3$ の平均粒径に比べて大きい。従って、 $Y_2O_3$ と $Cr_2O_3$ と $Mn_2O_3$ の混合物を仮焼成反応によって得られる $Y(Cr, Mn)_2O_3$ は、各々の原料の $Y_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Mn_2O_3$ の粒径差により、 $Y:Cr:Mn=1:0.5:0.5$ からずれた組成物、例えば、 $Y:Cr:Mn=1:0.6:0.4$ 組成物から $Y:Cr:Mn=1:0.4:0.6$ 組成物まで種々の組成物を含む混合物となる。

【0023】これら $Y:Cr:Mn=1:0.6:0.4$ 組成物から $Y:Cr:Mn=1:0.4:0.6$ 組成物は、各々異なる抵抗値、抵抗温度係数（ $\beta$ 値）を持つために素子ごとに抵抗が変動し、素子抵抗値のばらつきの原因となっている。また原料の $Y_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Mn_2O_3$ の一部（組成比からずれたもの）が未反応物として残存する場合は、素子抵抗値のバラツキの原因にもなっている。

【0024】ここで、仮焼成体を得る第1の調製工程において、混合・粉碎条件について検討を行った結果、ボールミルよりも粉碎能力の高い、例えば媒体攪拌ミル等

によって $M2$ の原料を $M1$ の原料と共に混合・粉碎して、混合・粉碎後の原料混合物（混合粉碎物）の平均粒径を混合前の $M1$ の原料の平均粒径以下でかつ $0.5\mu m$ 以下となるように微粒化すれば上記不具合を抑制でき、実用レベルである温度精度 $\pm 10^\circ C$ 以下となることが実験的にわかった。

【0025】請求項10、請求項13及び請求項16記載の製造方法（第2の製造方法）は上記知見に基づいてなされたものであり、 $M1$ の原料と $M2$ の原料とを混合・粉碎する混合工程で、 $M2$ の原料を $M1$ の原料と共に混合・粉碎して、この混合粉碎物の平均粒径を混合前の $M1$ の原料の平均粒径以下でかつ $0.5\mu m$ 以下とした後、仮焼成により仮焼成体を得て、 $Al_2O_3$ 等と混合後、所定形状に成形、焼成することの特徴としている。

【0026】それによって、 $M1$ 及び $M2$ の原料の均一微粒化により、仮焼成体組成の均一混合が図られるので、仮焼成体組成ばらつきの低減、及び原料未反応物の存在の抑制が実現でき、サーミスタ素子の抵抗値のばらつきを低減できる。従って、より良好なセンサ温度精度を可能とするワイドレンジ型サーミスタ素子を提供できる。

【0027】また、請求項11、請求項14及び請求項17の発明は、請求項9、請求項12及び請求項15記載の製造方法（つまり、第1の製造方法）に、それぞれ、請求項10、請求項13及び請求項16記載の製造方法（つまり、第2の製造方法）を組み合わせたものであり、両製造方法の効果の組合せにより、より高いレベルでサーミスタ素子の抵抗値のばらつきを低減できる。

【0028】

【発明の実施の形態】（第1実施形態）本発明のペロブスカイト系材料組成物 $(M1M2)_2O_3$ において、例えば、 $M1$ の元素は、周期律表の第2A族としては、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Ba$ 、第3A族としては、 $La$ を除く $Y$ 、 $Ce$ 、 $Pr$ 、 $Nd$ 、 $Sm$ 、 $Eu$ 、 $Gd$ 、 $Dy$ 、 $Ho$ 、 $Er$ 、 $Yb$ 、 $Sc$ 等から選択できる。

【0029】また、例えば $M2$ の元素は、第2B族としては $Zn$ 、第3B族としては、 $Al$ 、 $Ga$ 、第4A族としては、 $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Hf$ 、第5A族としては、 $V$ 、 $Nb$ 、 $Ta$ 、第6A族としては $Cr$ 、 $Mo$ 、 $W$ 、第7A族としては、 $Mn$ 、 $Tc$ 、 $Re$ 、第8族としては、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Ru$ 、 $Rh$ 、 $Pd$ 、 $Os$ 、 $Ir$ 、 $Pt$ から選択できる。

【0030】ここで、混合焼結体 $(M1M2)_2O_3 \cdot Al_2O_3$ および $(M1M2)_2O_3 \cdot Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ の製造方法について述べる。その製造工程は、大きくは、仮焼成により仮焼成体（ $(M1M2)_2O_3$ 又は $(M1M2)_2O_3 \cdot Y_2O_3$ ）を得る第1の調製工程と、得られた仮焼成体と $Al_2O_3$ 等（ $Al_2O_3$ 、又は、 $Y_2O_3$ と $Al_2O_3$ ）を調合して所定形状の混合焼結体とし、サーミスタ素子を得る第2の調製工程とに分かれ

る。

【0031】第1の調製工程では、M1及びM2の原料であるM1の酸化物(M1O<sub>x</sub>)やM2の酸化物(M2O<sub>x</sub>)等を調合して(調合1)、混合、粉碎(混合工程)した後、仮焼成(例えば1000℃~1500℃程度)する(仮焼成工程)ことにより仮焼成体を得ることができる。そして、第2の調製工程では、得られた仮焼成体を、所望の抵抗値と抵抗温度係数となるようにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等と調合する(調合2)。調合2にて調合された混合物(仮焼成体とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等との混合物)を粉碎し

(粉碎工程)、Pt等のリード線を組み込み、所望の形状に金型等で成形(成形工程)して焼成(例えば1400℃~1600℃程度)を行う(焼成工程)と、混合焼結体からなるサーミスタ素子が得られる。

【0032】なお、混合焼結体(M1M2)O<sub>3</sub>・Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>においてM1にYが含まれる場合には、上述のように、調合1にて予めM1の酸化物としてのY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を加えて、同様に混合及び仮焼成の各工程を経て仮焼成体(M1M2)O<sub>3</sub>・Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を得、その後、所望組成比の混合焼結体となるように、仮焼成体

(M1M2)O<sub>3</sub>・Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に適宜Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を混合して混合焼結体を得る。

【0033】ところで、上記の第2の調製工程においては、CaO、CaCO<sub>3</sub>、およびCaSiO<sub>3</sub>のうち少なくとも1種とSiO<sub>2</sub>とを焼結助剤として、仮焼成体とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等との混合物に添加すれば、焼結密度がより向上する。それによって、サーミスタ素子の抵抗値が安定したり、焼成温度の変動に対して抵抗値のばらつきが低減できる。

【0034】このようにして得られたサーミスタ素子は、ペロブスカイト系化合物である(M1M2)O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(またはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)とが粒界を介して均一混合された混合焼結体となっている。得られたサーミスタ素子を一般的な温度センサアッシーに組み込み温度センサとする。そして、温度センサを高温炉に入れ、室温(例えば27℃)から1000℃の温度範囲における抵抗値及び抵抗温度係数β、更に、室温~1000℃の熱履歴における抵抗変化率ΔRの各特性を測定する。

【0035】ここでβは、 $\beta (^{\circ}\text{K}) = \ln(R/R_0) / (1/K - 1/K_0)$ で表される。なお、lnは自然対数、R及びR<sub>0</sub>は、各々大気中で室温(300℃)及び1000℃(1273℃)におけるサーミスタ素子の抵抗値を示す。また、抵抗変化率ΔRは、各温度センサにて、大気中1100℃で100時間放置の高温耐久試験の温度センサの抵抗値変化について表すものであり、式 $\Delta R (\%) = (R' / R_0) \times 100 - 100$ で表される。なお、R<sub>0</sub>は所定温度t(例えば500℃)における初期抵抗値、R'は100時間放置後の所定温度tにおける抵抗値を示す。

【0036】その結果、室温~1000℃の温度範囲において、R<sub>0</sub>は50Ω~100kΩであり、βは2000~4000(°K)に調整可能とでき、ΔRも数%程度のレベルを安定して実現できることが確認できた(図5等参照)。ここで、上記のR<sub>0</sub>、範囲、β、ΔRの各値をより確実に実現するには、a(M1M2)O<sub>3</sub>・bAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>におけるモル分率a、bが、 $0.05 \leq a < 1.0$ 、 $0 < b \leq 0.95$ 、 $a + b = 1$ の関係にあることが好ましい。また、よって、本実施形態によれば、室温~1000℃の高温域にわたって温度を検知可能で、室温~1000℃の熱履歴等においても抵抗値の変化が小さく安定した特性を持つワイドレンジ型サーミスタ素子を提供することができる。

【0037】また、温度抵抗係数βは、従来のサーミスタ素子よりも小さい2000~4000(°K)に調整可能とできるため、温度変動に伴う抵抗値のばらつきを小さいものとすることができる。

(第2実施形態)本第2実施形態は、解決する手段の欄にて述べた第1の製造方法に係る混合焼結体の製造方法を提供するもので、上記第1実施形態と同様に第1及び第2の調製工程を有するが、次の様にしたことが特徴である。

【0038】すなわち、上記第2の調製工程中、調合された仮焼成体とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等との混合物を粉碎する工程(粉碎工程)において、粉碎後におけるこの混合物の平均粒径を混合前のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の平均粒径以下とする。以下、この点について主として述べる。本第2実施形態の製造方法は、上記第1実施形態の製造方法によるサーミスタ素子を組み込んだ温度センサについてセンサの温度精度を調査したところ、センサ毎に温度精度がばらついていていたという結果に基づいて見出された。ここで、温度精度の評価方法は、例えば、次のようにして行った。

【0039】作製した多数(例えば100台)の温度センサの抵抗値-温度データから、所定温度(例えば500℃)の抵抗値の標準偏差σ(シグマ)を算出し、標準偏差σの6倍を抵抗値のばらつき幅(両側)とし、この抵抗値ばらつき幅を温度換算した値を半分にした値Aとして、温度精度±A℃と表記して評価する。その結果、センサ毎の温度精度±A℃は、±20~30℃にばらついていることがわかった。

【0040】一方、サーミスタ材料をSEM、EPMA等により観察したところ、上記第1実施形態において、第1の調製工程にて得られる仮焼成体の平均粒径(例えば(M1M2)O<sub>3</sub>の場合、2~5μm)が、これと混合されるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の平均粒径(例えばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の場合、0.6μm以下)よりも大きいため、両者が均一に混合せず混合焼結体の組成分布がばらつくことがわかった。

【0041】そこで、更に上記第1実施形態の第2の調製工程中において、調合され、粉碎された後の混合物

(仮焼成体と $Al_2O_3$ 等との混合物)の平均粒径を種々変えてこの平均粒径と温度精度 $\pm A^\circ C$ との関係を調査した。その結果、第2の調製工程の粉碎工程において、前記の混合物の平均粒径を、混合前の $Al_2O_3$ 等の平均粒径以下とすれば、温度精度 $\pm A^\circ C$ は、 $\pm 10^\circ C$ 以下に低減できることがわかった(図7参照)。

【0042】ここで、平均粒径を微粒化するための粉碎手段としては、媒体攪拌ミル等を用いることができる。また、媒体攪拌ミルの粉碎媒体としては $ZrO_2$ 製のボール(例えば $\phi 0.5mm$ )等を用いることができる。10

本第2実施形態によれば、第2の調製工程の粉碎工程において、仮焼成体と $Al_2O_3$ 等の微粒化により均一混合が図られて、混合焼結体の組成変動が低減されるので、サーミスタ素子の抵抗値のばらつきを低減できる。

【0043】従って、上記第1実施形態の効果に加えて、室温 $\sim 1000^\circ C$ の温度域において、より良好なセンサ温度精度(センサ毎の温度精度ばらつきの少ない)を可能とするワイドレンジ型サーミスタ素子を提供できる。

(第3実施形態)本第3実施形態は、解決する手段の欄にて述べた第2の製造方法に係る混合焼結体の製造方法を提供するもので、上記第1実施形態と同様に第1及び第2の調製工程を有するが、次の様にすることが特徴である。

【0044】すなわち、本実施形態では、上記第1の調製工程中、調合1にて調合されたM1の酸化物及びM2の酸化物等を混合、粉碎する工程(混合工程)において、M2の原料をM1の原料と共に混合・粉碎して、この混合粉碎物の平均粒径を混合前のM1の原料の平均粒径以下でかつ $0.5\mu m$ 以下とし、仮焼成により仮焼成体を得ることを特徴とする。

【0045】ここにおいて、上記混合、粉碎(混合工程)の粉碎は、上記第2実施形態にて述べた媒体攪拌ミル等により行うことができる。その後、第2の調製工程において、仮焼成体と $Al_2O_3$ 等とを調合し、粉碎して、Pt等のリード線を組み込み、所望の形状に金型等で成形して焼成を行うと、混合焼結体からなるサーミスタ素子が得られる。

【0046】本実施形態では、M1及びM2の原料の均一微粒化により組成の均一混合が図られるので、仮焼成体の組成ばらつきの低減、及び原料未反応物の存在の抑制が実現でき、サーミスタ素子の抵抗値のばらつきを低減できる。従って、上記第1実施形態の効果に加えて、室温 $\sim 1000^\circ C$ の温度域において、より良好なセンサ温度精度(センサ毎の温度精度ばらつきの少ない)を可能とするワイドレンジ型サーミスタ素子を提供できる。

【0047】なお、第2の調製工程の粉碎工程における粉碎は、ボールミル等による粉碎でもよいが、第2実施形態と同様に媒体攪拌ミル等を用いたものとしてもよい。それによって、上記した本実施形態の効果に加え

て、粉碎工程の後工程の成形及び焼成工程において、仮焼成体と $Al_2O_3$ 等との均一混合が図られ混合焼結体の組成変動が低減されるという上記第2実施形態の効果が付与され、より高いレベルでサーミスタ素子の抵抗値のばらつきを低減できる。

【0048】また、第2及び第3実施形態のワイドレンジ型サーミスタ素子を用いた温度センサは、温度精度が $\pm 10^\circ C$ 以下に抑制されているので、高度な温度精度を要求されるマップ制御装置、例えば自動車の排気ガス用の酸素センサの温度モニタ等に用いて好適である。次に、上記各実施形態を以下に示す実施例1～実施例8と比較例1及び2とにより、更に詳述するが、上記各実施形態はこれら実施例に限定されるものではない。

【0049】

【実施例】(実施例1)本実施例1は、(M1M2) $O_3$ において、M1としてY、M2としてCrおよびMnを選択したY(Cr<sub>0.5</sub>, Mn<sub>0.5</sub>) $O_3$ と $Al_2O_3$ とから、Y(Cr<sub>0.5</sub>, Mn<sub>0.5</sub>) $O_3 \cdot Al_2O_3$ の混合焼結体を得るものである。

【0050】本実施例1のサーミスタ素子の製造工程を図1に示す。この製造工程は、大きくは、図中の調合1からY(Cr<sub>0.5</sub>, Mn<sub>0.5</sub>) $O_3$ を得る迄の第1の調製工程と、得られたY(Cr<sub>0.5</sub>, Mn<sub>0.5</sub>) $O_3$ と $Al_2O_3$ とを調合(調合2)してサーミスタ素子を得る迄第2の調製工程とに分かれる。第1の調製工程では、まず、いずれの純度も99.9%以上のY<sub>2</sub> $O_3$ とCr<sub>2</sub> $O_3$ とMn<sub>2</sub> $O_3$ を用意し、Y:Cr:Mnのモル比が、2:1:1となるようにY<sub>2</sub> $O_3$ とCr<sub>2</sub> $O_3$ とMn<sub>2</sub> $O_3$ を秤量して、全量500gとする(調合1)。

【0051】この秤量物を混合するため、ボールミルとして $Al_2O_3$ または $ZrO_2$ 、製玉石 $\phi 15$ を2.5kg、 $\phi 20$ を2.5kg入れた樹脂製ボット(容量5リットル)を用い、このボットに、Y<sub>2</sub> $O_3$ とCr<sub>2</sub> $O_3$ とMn<sub>2</sub> $O_3$ の全量を入れ、純水1500ccを加えた後に、60rpmで6~12時間混合する(混合工程)。ここで、混合処理後の混合スラリーをレーザ式粒度計で評価した結果、平均粒径は $1.7\mu m$ であった(図7参照)。

【0052】混合処理後に得られたY<sub>2</sub> $O_3$ とCr<sub>2</sub> $O_3$ とMn<sub>2</sub> $O_3$ の混合スラリーを磁器製の蒸発皿に移し、熱風乾燥機にて $150^\circ C$ で12時間以上乾燥し、Y<sub>2</sub> $O_3$ とCr<sub>2</sub> $O_3$ とMn<sub>2</sub> $O_3$ との混合固形体を得る。続いて、この混合固形体をライカイ機で粗粉碎し、#30メッシュ篩いを通し、Y<sub>2</sub> $O_3$ とCr<sub>2</sub> $O_3$ とMn<sub>2</sub> $O_3$ との混合粉体を得る。

【0053】仮焼成工程では、この混合粉体を、99.3% $Al_2O_3$ 、製ルツボに入れ、大気中で高温炉にて $1100 \sim 1300^\circ C$ で1~2時間仮焼成し、Y(Cr<sub>0.5</sub>, Mn<sub>0.5</sub>) $O_3$ を得る。仮焼成で塊状の固形となったY(Cr<sub>0.5</sub>, Mn<sub>0.5</sub>) $O_3$ をライカイ機で粗粉碎



し、#30メッシュ篩を通し、粉体とする。このY (Cr<sub>0.5</sub>, Mn<sub>0.5</sub>) O<sub>3</sub> は、単独でサーミスタ材料として用いた場合、低抵抗および1000~4000 (°K) の低抵抗温度係数を示す。ワイドレンジ型サーミスタ材料としては、このY (Cr<sub>0.5</sub>, Mn<sub>0.5</sub>) O<sub>3</sub> と、サーミスタの抵抗値を安定化する材料であるAl<sub>2</sub> O<sub>3</sub> を用いる。

【0054】第2の調製工程では、まず、所望の抵抗値と抵抗温度係数となるように、Y (Cr<sub>0.5</sub>, Mn<sub>0.5</sub>) O<sub>3</sub> : Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> の調合モル比 (モル分率) を、40 : 60 となるように粉体とされたY (Cr<sub>0.5</sub>, Mn<sub>0.5</sub>) O<sub>3</sub> と市販の粉体のAl<sub>2</sub> O<sub>3</sub> (純度99.9%以上、平均粒径0.6 μm) とを秤量し全量500gとする。

【0055】ここで、Y (Cr<sub>0.5</sub>, Mn<sub>0.5</sub>) O<sub>3</sub> とAl<sub>2</sub> O<sub>3</sub> のモル分率を各々a、b (a+b=1) とすれば、これらaおよびbは上記調合モル比と一致し、a=0.38、b=0.62となる。また、焼成時に1500~1650°Cの範囲で液相となるSiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub> を焼結助剤として用い、前記のY (Cr<sub>0.5</sub>, Mn<sub>0.5</sub>) O<sub>3</sub> とAl<sub>2</sub> O<sub>3</sub> の全量 (500g) に対し、SiO<sub>2</sub> は3重量%、CaCO<sub>3</sub> は4.5重量%を添加する (調合2)。

【0056】続いて、粉碎工程 (図中、混合・粉碎) では、上記のY (Cr<sub>0.5</sub>, Mn<sub>0.5</sub>) O<sub>3</sub> とAl<sub>2</sub> O<sub>3</sub> とSiO<sub>2</sub> とCaCO<sub>3</sub> とを、ボールミルとしてのAl<sub>2</sub> O<sub>3</sub> またはZr<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 製玉石φ15を2.5kg、φ20を2.5kg入れた樹脂製ポット (容量5リットル) に入れ、純水1500ccを加えた後に、60rpmで4時間以上混合、粉碎する。

【0057】また、上記の粉碎工程では、Y (Cr<sub>0.5</sub>, Mn<sub>0.5</sub>) O<sub>3</sub> とAl<sub>2</sub> O<sub>3</sub> の固形分に対して、バインダーとしてポリビニルアルコール (PVA) をY (Cr<sub>0.5</sub>, Mn<sub>0.5</sub>) O<sub>3</sub> とAl<sub>2</sub> O<sub>3</sub> との混合粉100g当たり1gを添加し、同時に混合、粉碎する。ここで、粉碎後の混合粉碎スラリーをレーザ式粒度計で評価した結果、平均粒径は2.5 μmであった (図7参照)。

【0058】混合、粉碎後に得たY (Cr<sub>0.5</sub>, Mn<sub>0.5</sub>) O<sub>3</sub> とAl<sub>2</sub> O<sub>3</sub> の混合粉碎スラリーをスプレードライヤーで造粒、乾燥し、Y (Cr<sub>0.5</sub>, Mn<sub>0.5</sub>) O<sub>3</sub> とAl<sub>2</sub> O<sub>3</sub> の混合粉体を得る。この混合粉体をサーミスタ原料とする。続いて、成形工程 (金型成形) では、このサーミスタ原料を用いて、外径×長さがφ0.3mm×10.5mmで、材質がPt100 (純白金) をリード線として、リード線をインサートして外径φ1.74mmの金型にて圧力約1000kgf/cm<sup>2</sup>で成形し、リード線が形成された外径φ1.75mmのサーミスタ素子の成形体を得る。

【0059】焼成工程では、サーミスタ素子の成形体を、Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 製波型セッタに並べ、大気中1400~1600°Cで1~2時間焼成し、混合焼結体aY (Cr

0.5, Mn<sub>0.5</sub>) O<sub>3</sub> · bAl<sub>2</sub> O<sub>3</sub> からなる外径φ1.60mmのサーミスタ素子を得る。図2に、得られたサーミスタ素子1を示す。平行な2本のリード線11、12の各端部が、外径φ1.60mmの円柱形の素子部13に埋設された形となっている。このサーミスタ素子1は、図3および図4に示す一般的な温度センサアッシーに組み込み温度センサとする。

【0060】サーミスタ素子1は、図3に示すように、筒状の耐熱性の金属ケース2内に配置されている。また、図示しないが、リード線11、12は、金属パイプ3の内部を通る金属パイプのリード線31、32に接続されている。なお、図4に示すように、金属パイプ3の内部には、マグネシア粉体33が充填されており、金属パイプ3内のリード線31、32の絶縁性を確保している。以上のように、温度センサが構成されている。

【0061】なお、以下、本実施例および他の実施例2~実施例8、および比較例1、比較例2において、作製されるサーミスタ素子および温度センサは、図2ないし図4のものと同構造であり、説明を省略する。ただし、素子部13を構成する混合焼結体の材料組成は、各例におけるものとなっているのは勿論である。さらに、上記の第2の調製工程において、Y (Cr<sub>0.5</sub>, Mn<sub>0.5</sub>) O<sub>3</sub> : Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> の調合モル比を、95 : 5および5 : 95となるように秤量し、以下、同様の手順にてサーミスタ素子を作製し、温度センサに組み込む。ここで、本実施例の各素子は、Y (Cr<sub>0.5</sub>, Mn<sub>0.5</sub>) O<sub>3</sub> : Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> の調合モル比 (a : bに一致) が、40 : 60、95 : 5、5 : 95の順に、素子番号1、素子番号2、素子番号3とする。

【0062】番号1~3の素子を組み込んだ温度センサを、高温炉に入れ、室温 (27°C) から1000°Cまで、上記第1実施形態に記載のように、抵抗値の温度特性を評価した。評価結果を図5の表に示す。ここで、図5には、後述の実施例2~実施例4のサーミスタ素子の抵抗値温度特性の評価結果も示してある。先に結論を述べると、実施例1~実施例4は、それぞれ同じ混合焼結体を、異なる製法で製造したものであるが、図5からわかるように、異なる製法であっても、調合モル比a : b毎に同様の抵抗値温度特性が得られている。

【0063】図5に示すように、本実施例1のサーミスタ素子は、aY (CrMn) O<sub>3</sub> · bAl<sub>2</sub> O<sub>3</sub> のモル分率 (a+b=1) が、0.05 ≤ a < 1.0、0 < b ≤ 0.95の範囲において、温度センサとして必要な50Ω~100kΩの低抵抗値であり、抵抗温度係数βについても、2000~4000 (°K) を示し、抵抗値、抵抗温度係数を広い範囲で制御が可能である。それ故、室温から1000°Cの高温域にわたって温度を検知することができる。

【0064】また、高温耐久試験 (抵抗変化率ΔR) の結果からも、抵抗値の変化の少ない安定した特性を持つ

ワイドレンジ型サーミスタ材料を提供することができる  
ことがわかる。従って、本実施例1のサーミスタ素子は  
本発明の目的を達成する。

(実施例2) 本実施例2では、 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ と $Al_2O_3$ との混合焼結体( $M1=Y$ 、 $M2=Cr$ 、 $Mn$ )を得るための原料として、まず、 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ を調製する。本実施例2のサーミスタ素子の製造工程を図6に示す。本例は上記第2の実施形態で述べた第1の製造方法に係る製造方法であり、第2の調整工程における粉碎工程をボールミルでなく媒体

攪拌ミルにて行う。  
【0065】出発原料の $Y_2O_3$ と $Cr_2O_3$ と $Mn_2O_3$ は、いずれも99.9%の高純度な原料を用いる。なお、 $Y_2O_3$ と $Cr_2O_3$ と $Mn_2O_3$ の平均粒径は、それぞれ1.0 $\mu m$ 、2.0~4.0 $\mu m$ 、7.0~15.0 $\mu m$ である。各原料の平均粒径は上述の実施例1及び後述の実施例3~実施例8、比較例1及び2においても同様のものとした。

【0066】第1の調製工程(図中、調合1から $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ 迄)では、まず、 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ は、 $Y_2O_3$ と $Cr_2O_3$ と $Mn_2O_3$ とをモル比( $Y:Cr:Mn$ )が2:1:1となるように、 $Y_2O_3$ を秤量し、全量500gとする(調合1)。この秤量物を混合するため、ボールミルとして $Al_2O_3$ 又は $ZrO_2$ 製玉石 $\phi 15$ を2.5kg、 $\phi 20$ を2.5kgを入れた樹脂製ポット(容量5リットル)を用い、このポットに入れ、純水1500ccを加えた後、60rpmで4時間混合する(混合工程)。ここで、混合処理後の混合スラリーをレーザ式粉度計で評価した結果、平均粒径は1.7 $\mu m$ (ミクロンメータ)

であった(図7参照)。これは、混合前の $Y_2O_3$ の平均粒径1.0 $\mu m$ よりも大きい。  
【0067】混合処理後に得た $Y_2O_3$ と $Cr_2O_3$ と $Mn_2O_3$ の混合スラリーを磁器製蒸発皿に移し、熱風乾燥機にて100~150℃で12~17時間乾燥し、 $Y_2O_3$ と $Cr_2O_3$ と $Mn_2O_3$ の混合物を得る。 $Y_2O_3$ と $Cr_2O_3$ と $Mn_2O_3$ の混合固形体をライカイ機で粗粉碎し、#30メッシュ篩いで通し、 $Y_2O_3$ と $Cr_2O_3$ と $Mn_2O_3$ の混合物粉体を得る。

【0068】仮焼成工程では、この $Y_2O_3$ と $Cr_2O_3$ と $Mn_2O_3$ の混合物粉体を、99.3% $Al_2O_3$ 製ルツボに入れ、常圧雰囲気(空气中)で高温炉にて1100℃で2時間熱処理し、 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ を得る。熱処理の塊状の固形となった $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ は、ライカイ機で粗粉碎し、#30メッシュ篩いで通し、粉体とする。

【0069】本サーミスタ材料は、上記 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ と $Al_2O_3$ とを用いる。第2の調製工程(図中、調合2以降)では、まず、所望の抵抗値と抵抗温度係数となるように、 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$

、(平均粒径2~5 $\mu m$ )と $Al_2O_3$ 、(平均粒径0.6 $\mu m$ )とを調合モル比( $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3:Al_2O_3$ )が40:60となるように $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ と $Al_2O_3$ を秤量し合計2000gとする。

【0070】また、焼成時に1500~1650℃の範囲で液相となる $SiO_2$ 、 $CaCO_3$ を焼結助剤として、用い、前記 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ と $Al_2O_3$ 合計2000gに対して、 $SiO_2$ は3重量%の60g、 $CaCO_3$ は4.5重量%の90gを添加する(調合2)。従って、 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ と $Y_2O_3$ と $SiO_2$ と $CaCO_3$ とを合計した2150gを粉碎原料とする。

【0071】次いで粉碎工程(図中、混合・粉碎)では、サーミスタ原料の微粒化を行うために、媒体攪拌ミルとしてボールミル装置(アシザワ(株)製RV1V、有効容積:1.0リットル 実容量:0.5リットル)を使用する。このボールミル装置による操作条件は、粉碎媒体としてジルコニア製ボール直径0.5mmを3.0kg使用し攪拌槽体積の80%をジルコニア製ボールで充填する。

【0072】操作条件は、周速12m/sec、回転数3110rpmとする。なお、粉碎原料2150gに対して分散媒に蒸留水を4.5リットル用い、同時にバインダーと離型剤と分散剤とを添加して10時間の混合・粉碎を行う。バインダーとしてはポリビニルアルコール(PVA)を粉碎原料100g当り1g添加する。粉碎処理したサーミスタ材料の原料スラリーをレーザ式粉度計で評価した結果、平均粒径は0.4 $\mu m$ であった(図7参照)。これは、混合前の $Al_2O_3$ の平均粒径0.6 $\mu m$ よりも小さい。

【0073】得られたサーミスタ材料の原料スラリーは、スプレードライヤで乾燥室入口温度200℃、出口温度120℃の条件で造粒・乾燥する。得られたサーミスタ材料の造粒粉は平均粒径30 $\mu m$ の球状で、この造粒粉を用いてサーミスタ素子の成形を行う。成形工程は金型成形法で行い、オス金型にPt100( $\phi 0.3 \times 10.5$ )をリード線として装填し、 $\phi 1.74$ のメス金型に造粒粉を入れ、圧力約1000kgf/cm<sup>2</sup>で成形し、リード線が付与されたサーミスタ素子の成形体を得る。そして、焼成工程では、サーミスタ素子の成形体を、 $Al_2O_3$ 製の液型セッタに置き、1500~1600℃で1~2時間焼成し、サーミスタ素子を得る。

【0074】得られたサーミスタ素子及びこのサーミスタ素子を組み込んだ温度センサは、図2~図4に示すものと同一構造である。さらに、上記の第2の調製工程において、 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3:Al_2O_3$ の調合モル比を、95:5および5:95となるように秤量し、同様の手順にてサーミスタ素子を作製し、温度センサに組み込む。

【0075】ここで、本実施例2の各素子は、 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ 、 $Al_2O_3$ の調合モル比 $a:b$ が、40:60、95:5、5:95の順に、素子番号4、素子番号5、素子番号6とする。素子番号4~6のサーミスタ素子の温度センサにおける抵抗値温度特性を評価した結果を図5に示す。本実施例2のサーミスタ素子も、抵抗値温度特性に関して、実施例1と同様の効果を有するサーミスタ素子を提供できる。

【0076】また、本実施例2のサーミスタ素子について、上記第2実施形態にて述べた方法にて温度精度の評価を行った。その結果を図7に示す。ここで図7は、実施例1~実施例8のサーミスタ素子( $a:b=40:60$ )について、上記第2実施形態にて述べた方法にて求めた温度精度( $\pm A^\circ C$ )を示す表である。なお、図7中、 $Y(CrMn)O_3$ は、 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ を表す。また、図中、粉碎時の原料成分は、第2の調製工程の粉碎工程における原料成分(本例では、 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ と $Y_2O_3$ )を示す。また、混合後の平均粒径( $\mu m$ )は、第1の調製工程の混合工程にて混合処理後の混合スラリーにおける平均粒径(本例では、上記1.7 $\mu m$ )を示し、粉碎後の平均粒径( $\mu m$ )は、第2の調製工程の粉碎工程にて粉碎後の原料スラリーにおける平均粒径(本例では、上記0.4 $\mu m$ )を示す。他の実施例1及び実施例3~実施例8においても同様である。

【0077】本実施例2の素子番号4( $a:b=40:60$ )のサーミスタ素子について、その温度精度は、従来法で製造した実施例1の素子番号( $a:b=40:60$ )のサーミスタ素子( $\pm 23^\circ C$ )に比べて、 $\pm 10^\circ C$ と良好な値が得られた。

(実施例3)本実施例3では、 $Y_2O_3$ と $Cr_2O_3$ と $Mn_2O_3$ と $CaCO_3$ を原料に、 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3 \cdot Al_2O_3$ の混合焼結体( $M1=Y$ 、 $M2=Cr, Mn$ )を得る。本実施例2のサーミスタ素子の製造工程を図8に示す。

【0078】本実施例は、上記第2及び第3実施形態にて述べた第1の製造方法と第2の製造方法を組み合わせたものである。本例では、第1の調製工程(図中、調合1から $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3 \cdot Y_2O_3$ )の混合工程、及び第2の調製工程(図中、調合2以降)の粉碎工程において、共に媒体攪拌ミルを用いる。まず、いずれの純度も99.9%以上の $Y_2O_3$ と $Cr_2O_3$ と $Mn_2O_3$ と $CaCO_3$ を用意する。調合1では、サーミスタ素子として所望の抵抗値と抵抗温度係数となるように、これら各成分を調合する。

【0079】調合は、上記実施例1と同様に、 $Y:Cr:Mn$ のモル比が2:1:1となるように、 $Y_2O_3$ と $Cr_2O_3$ と $Mn_2O_3$ を秤量して全量2000gとする。さらに $CaCO_3$ を36g添加し、 $Y_2O_3$ と $Cr_2O_3$ と $Mn_2O_3$ の合計した203

6gを混合原料とする(調合1)。次いで、混合工程では、原料を微粒化するために媒体攪拌ミルを用いる。本実施例の媒体攪拌ミルは、上記実施例2と同様のパールミル装置を用い、混合条件も同様としている。

【0080】操作条件は、周速12m/sec、回転数3110rpmで行う。なお、粉碎原料2036gに対して分散媒に蒸留水を4.5リットル用い、同時に分散剤とバインダーを添加して10時間の混合、粉碎を行う。バインダーとしては、ポリビニルアルコール(PVA)を混合原料2036g当り20g添加する。上記混合工程にて、混合・粉碎処理したサーミスタ材料の原料スラリーをレーザ式粒度計で評価した結果、平均粒径は0.3 $\mu m$ であった(図7参照)。これは混合前の $Y_2O_3$ の平均粒径(1.0 $\mu m$ )よりも小さく且つ0.5 $\mu m$ より小さい。

【0081】得られた原料スラリーは、スプレードライヤで乾燥室入口温度200 $^\circ C$ 、出口温度120 $^\circ C$ の条件で乾燥する。得られたサーミスタ原料粒は平均粒径30 $\mu m$ の球状で、この原料粉を99.3% $Al_2O_3$ 製ルツボに入れ、高温炉で大気中にて1100~1300 $^\circ C$ で1~2時間仮焼成し、 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ を得る(仮焼成工程)。

【0082】仮焼成で塊状の固形となった $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ をライカイ機で粗粉碎し、#30メッシュ篩いで通し、 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ の粉体を得る。次いで実施例1と同様に、調合2において、上記 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ の粉体と $Al_2O_3$ (平均粒径0.6 $\mu m$ )を用意する。 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ と $Al_2O_3$ との調合モル比は40:60とし、秤量して全量2000gとする。

【0083】粉碎工程では上記混合工程と同様にパールミル装置を使用する。そして、調合2で用意された前駆体に、分散剤、バインダー、離型剤を添加し、混合・粉碎して微粒化する。このパールミル装置による粉碎条件は、上記混合工程の条件と同じである。粉碎処理をしたサーミスタ材料の原料スラリーをレーザ式粒度計で評価した結果、平均粒径は0.3 $\mu m$ であった(図7参照)。これは、調合2にて調合(混合)する前の $Al_2O_3$ の平均粒径0.6 $\mu m$ よりも小さい。

【0084】粉碎後に得た $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3 \cdot Al_2O_3$ のスラリーは、上記乾燥工程の条件同様に、スプレードライヤで造粒し、 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3 \cdot Al_2O_3$ の造粒粉を得る。この造粒粉を用いてサーミスタ素子の成形を行う。成形工程は金型成形法で行い、オス金型にPt100( $\phi 0.3mm \times 10.5mm$ )をリード線として装填し、外径 $\phi 1.89mm$ のメス金型に $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3 \cdot Al_2O_3$ の造粒粉を入れ、圧力約1000Kgf/cm<sup>2</sup>で成形し、リード線が付与されたサーミスタ素子の成形体を得る。

【0085】サーミスタ素子の成形体は、 $Al_2O_3$ 、 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、の混合焼結体に並べ、大気中1400～1600℃で1～2時間焼成し、外径φ1.60mmサーミスタ素子（混合焼結体）を得る。このサーミスタ素子を温度センサアッシーに組み込み、温度センサとする。これらサーミスタ素子及び温度センサの構造は、図2ないし図4のものと同構造である。

【0086】さらに、調合2で、 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、の調合モル比（a:b）が、95:5及び5:95となるように調製したサーミスタ原料で、同様にサーミスタ素子を製作し、温度センサに組み込んだ。本実施例3において、上記モル比a:bが、40:60、95:5、5:95の順に、素子番号7、素子番号8、素子番号9とし、それらの抵抗値温度特性の評価結果を図5に示した。本実施例3のサーミスタ素子も、抵抗値温度特性に関して、実施例1と同様の効果を有するサーミスタ素子を提供できる。

【0087】また、本実施例3の素子番号7（a:b=40:60）のサーミスタ素子について、上記第2実施形態にて述べた方法にて温度精度の評価を行った結果を図7に示す。本実施例による温度センサの温度精度は、従来法で製造した実施例1（±2.3℃）及び上記実施例2（±1.0℃）に比べて、±5℃と良好な値が得られた。

【0088】（実施例4）本実施例4は、 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ 、と $Al_2O_3$ 、から、 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、の混合焼結体（M1=Y、M2=Cr、Mn）を得る。本実施例4のサーミスタ素子の製造工程を図9に示す。本実施例4は、上記第3実施形態にて述べた第2の製造方法に係るものである。本例では、第1の調製工程（図中、調合1から $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ 、）の混合工程において媒体攪拌ミルを、及び第2の調製工程（図中、調合2以降）の粉碎工程においてボールミルを用いる。つまり、上記実施例3における粉碎工程で媒体攪拌ミルの代わりにボールミルを用いる。

【0089】本実施例の第1の調製工程は、上記実施例3と同様であり、説明を省略する。なお、本実施例4においても、調合1において、混合工程にて混合・粉碎処理したサーミスタ材料の原料スラリーをレーザ式粒度計で評価した結果、平均粒径は0.3μm（図7参照）であった。そして、第1の調製工程から、仮焼成された $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ 、の粉体を得る。

【0090】調合2では、サーミスタ素子として所望の抵抗値と抵抗温度係数とすべく、 $aY(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ 、 $bAl_2O_3$ 、のaとbが、a:b=40:60となるように、 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ 、（粉体）と $Al_2O_3$ 、（平均粒径0.6μm）とを秤量して全量2000gとする。次いで、粉碎工程では、調合2で秤量された $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ 、と $Al_2O_3$ 、

との秤量物を混合・粉碎するために、ボールミル装置を使用する。このボールミル装置による粉碎条件としては、 $Al_2O_3$ 、製玉石φ15を10kg、φ20を10kgを入れた樹脂製ポット（容量20リットル）の中に、上記混合秤量物2000gを入れ、純水6000ccを加えた後、60rpmで6時間混合・粉碎する。

【0091】粉碎処理したサーミスタ材料の原料スラリーをレーザ式粒度計で評価した結果、平均粒径1.6μmであった（図7参照）。これは、調合2にて調合する前の $Al_2O_3$ 、の平均粒径0.6μmよりも大きい。また、粉碎工程で、分散剤、バインダー、離型剤を添加し、同時に粉碎する。粉碎後に得た $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、のスラリーは、実施例2と同様に、造粒、金型成形、焼成し、サーミスタ素子を得る。このサーミスタ素子は、実施例2と同様に、温度センサアッシーに組み込み、温度センサとする。これらサーミスタ素子及び温度センサの構造は、図2ないし図4のものと同構造である。

【0092】さらに、調合2で、 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、の調合モル比（a:b）が、95:5及び5:95となるように調製したサーミスタ原料で、同様にサーミスタ素子を製作し、温度センサに組み込んだ。本実施例4において、上記モル比a:bが、40:60、95:5、5:95の順に、素子番号10、素子番号11、素子番号12とし、それらの抵抗値温度特性の評価結果を図5に示した。本実施例4のサーミスタ素子も、抵抗値温度特性に関して、実施例1と同様の効果を有するサーミスタ素子を提供できる。

【0093】また、本実施例4の素子番号10（a:b=40:60）のサーミスタ素子について、上記第2実施形態にて述べた方法にて温度精度の評価を行った結果を図7に示す。本実施例による温度センサの温度精度は、従来法で製造した実施例1（±2.3℃）に比べて、±9℃と良好な値が得られた。

（比較例1）比較例1として、抵抗値を安定化する $Al_2O_3$ 、及び $(Y_2O_3 + Al_2O_3)$ を用いないで、 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ 、を単独組成とするサーミスタ素子を用いる温度センサについて説明する。

【0094】上記実施例1と同じ製造方法により、 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ 、を得る。原料として調製した $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ 、を用いて、温度センサとして評価した結果を図10の表に示す。抵抗値特性の評価方法は、実施例1と同様に行った。図10から明らかなように、抵抗値を安定化する $Al_2O_3$ 、を用いない場合には、1000℃の高温域での抵抗値（40Ω）が低すぎるため温度を検出できない。また、高温耐久試験（抵抗変化率）の結果からも、抵抗変化率ΔRが、±20%を越え、安定した抵抗値の温度特性を持つサーミスタ素子を提供することができない。

【0095】従って、本比較例1における $Y(Cr_{0.5},$

Mn<sub>0.5</sub> ) O<sub>3</sub>、単独組成のサーミスタ素子は、本発明の目的とする温度センサの素子としては使用できない。

(比較例2) 比較例2として、抵抗値を安定化するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及び(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を用いないで、YTiO<sub>3</sub>を単独組成とするサーミスタ素子を用いる温度センサについて説明する。温度センサとして評価した結果を図10の表に示す。抵抗値特性の評価方法は、実施例1と同様に行った。

[0096] 図10から明らかなように、YTiO<sub>3</sub>、単独組成のサーミスタ素子では、室温(27℃)の低温域での抵抗値が著しく高く、1000kΩより大となるため温度を検出できない。また、高温耐久試験の結果からも、抵抗変化率ΔRが、±20%を越え、安定した抵抗値の温度特性を持つサーミスタ素子を提供することができない。

[0097] 従って、YTiO<sub>3</sub>、単独組成のサーミスタ素子は、本発明の目的とする温度センサの素子としては使用できない。ところで、以上のごとく、実施例1～実施例4を比較すると、いずれのサーミスタ素子も、本発明の目的である良好な抵抗値の温度特性を示すが、センサの温度精度においては、実施例2～実施例4すなわち

上記第2及び第3実施形態にて示した製造方法が、従来製法よりも優れているといえる。  
[0098] つまり、実施例2～実施例4記載の製造方法では、良好な抵抗値の温度特性を達成しつつ、サーミスタ材料の微粒化により組成の均一混合をはかり、混合焼結体(M1M2)O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成変動を低減することで、センサ毎の抵抗値のバラツキを低減できる。上記実施例1～4は混合焼結体Y(Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を得るものであったが、以下に

示す実施例5～8は混合焼結体Y(Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>・Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を得るものである。なお、混合工程及び粉碎工程におけるボールミル又は媒体攪拌ミルの適用について、実施例5、6、7、8は、それぞれ実施例1、2、3、4に対応している。

[0099] (実施例5) 本実施例5の製造工程を図11に示す。本例は、実施例1と同様に第1の調製工程(図中、調合1からY(Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>)を行い、Y(Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>の粉体を得、更に、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を加えて第2の調整工程(図中、調合2以降)を行うものであり、混合工程及び粉碎工程共にボールミルを用いる。

[0100] 調合2でサーミスタ素子として所望の抵抗値と抵抗温度係数となるように、aY(Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>・b(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)のaとbが、a:b=40:60で、且つAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の比が、50:10となるようにY(Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を秤量して全量2000gとする。

[0101] 秤量したY(Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>とA

l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を、実施例1と同様に粉碎処理(粉碎工程)したサーミスタ材料の原料スラリーをレーザ式粒度計で評価した結果、平均粒径は2.3μmであった(図7参照)。これは、混合前のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の平均粒径約1μm及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の平均粒径約0.6μmよりも大きい。

[0102] 粉碎後に得たY(Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合粉碎スラリーをスプレードライヤで造粒し、Y(Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合造粒粉を得る。続いて、成形工程では、この混合造粒粉を用いて、外径・長さがφ0.3mm×10.5mmで材質がPt100(純白金)をリード線として、リード線をインサートして外径φ1.89mmの金型にて圧力約1000Kg/cm<sup>2</sup>で成形し、リード線が形成された外径φ1.89mmのサーミスタ素子の成形を得る。

[0103] そして、焼成工程にて、サーミスタ素子の成形体をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>製波型セッタに並べ、大気中1400～1600℃で1～2時間焼成し、外径φ1.60mmのサーミスタ素子を得る。このサーミスタ素子を実施例1と同様に、温度センサアッシーに組み込み、温度センサとする。作製されたサーミスタ素子および温度センサは、図2ないし図4のものと同構造である。

[0104] さらに、上記の第2の調製工程において、aY(Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>・b(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の調合モル比a:bが、a:b=95:5及び5:95(ここで、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の比は50:10)となるように秤量し、以下、同様の手順にてサーミスタ素子を作製し、温度センサに組み込んだ。ここで、本実施例の各素子は、調合モル比a:bが、40:60、95:5、5:95の順に、素子番号13、素子番号14、素子番号15とする。

[0105] 番号13～15の素子を組み込んだ温度センサについて、実施例1と同様に抵抗値の温度特性を評価した。評価結果を図12の表に示す。ここで、図12には、後述の実施例6～実施例8のサーミスタ素子の抵抗値温度特性の評価結果も示してある。先に結論を述べると、実施例5～実施例8は、それぞれ同じ混合焼結体を、異なる製法で製造したものであるが、図12からわかるように、異なる製法であっても、調合モル比a:b毎に同様の抵抗値温度特性が得られている。

[0106] 図12に示す様に、本実施例5のサーミスタ素子は、aY(Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>・b(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)のモル分率(a+b=1)が、0.05≤a<1.0、0<b≤0.95の範囲において温度センサとして必要な50Ω～100kΩの低抵抗値であり、抵抗温度係数βについても、2000～4000(K)を示し、それ故、室温から1000℃の高温域にわたって温度を検知できる。

[0107] また、高温耐久試験(抵抗変化率ΔR)の

結果からも、抵抗値の変化の少ない安定した特性を持つサーミスタ素子を提供することができる。従って、本例のサーミスタ素子は本発明の目的を達成する。また、本実施例5の素子番号13 ( $a : b = 40 : 60$ ) のサーミスタ素子を用いた温度センサは、温度精度として $\pm 2.2^\circ\text{C}$ が得られた(図7参照)。

【0108】(実施例6) 本実施例6の製造工程を図13に示す。本例は、実施例2と同様に $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ の粉体を得、更に、 $Y_2O_3$ と $Al_2O_3$ を加えて第2の調整工程(図中、調合2以降)にて媒体攪拌ミルによる粉砕を行うものである。調合2でサーミスタ素子として所望の抵抗値と抵抗温度係数となるように、 $aY(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3 \cdot b(Al_2O_3, Y_2O_3)$ の $a$ と $b$ が、 $a : b = 40 : 60$  ( $Al_2O_3 : Y_2O_3$ 、比は50 : 10)となるように、 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ と $Al_2O_3$ と $Y_2O_3$ を秤量して全量2000gとする。

【0109】秤量した $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ と $Al_2O_3$ と $Y_2O_3$ を、実施例2と同様に粉砕処理(粉砕工程)したサーミスタ材料の原料スラリーをレーザ式粒度計で評価した結果、平均粒径は $0.3\mu\text{m}$ であった(図7参照)。これは、混合前の $Y_2O_3$ の平均粒径約 $1\mu\text{m}$ 及び $Al_2O_3$ の平均粒径約 $0.6\mu\text{m}$ よりも小さい。

【0110】粉砕後に得た $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ と $Al_2O_3$ と $Y_2O_3$ の混合粉砕スラリーを、上記実施例5と同様に処理し、混合造粒粉を得る。続いて、この混合造粒粉を用いて、上記実施例5と同様に成形工程、及び、焼成工程を行い、外径 $\phi 1.60\text{mm}$ のサーミスタ素子を得る。このサーミスタ素子を実施例1と同様に、温度センサアッシーに組み込み、温度センサとする。作製されたサーミスタ素子および温度センサは、図2ないし図4のものと同構造である。

【0111】さらに、上記の第2の調製工程において、 $aY(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3 \cdot b(Al_2O_3, Y_2O_3)$ の調合モル比 $a : b$ が、 $a : b = 95 : 5$ 及び $5 : 95$ (ここで、 $Al_2O_3 : Y_2O_3$ の比は50 : 10)となるように秤量し、以下、同様の手順にてサーミスタ素子を作製し、温度センサに組み込んだ。ここで、本実施例の各素子は、調合モル比 $a : b$ が、40 : 60、95 : 5、5 : 95の順に、素子番号16、素子番号17、素子番号18とする。

【0112】番号16~18の素子を組み込んだ温度センサについて、実施例1と同様に抵抗値の温度特性を評価した結果を図12の表に示す。本実施例6のサーミスタ素子も、抵抗値温度特性に関して、実施例5と同様の効果を有するサーミスタ素子を提供できる。また、本実施例6の素子番号16 ( $a : b = 40 : 60$ ) のサーミスタ素子を用いた温度センサの温度精度は、従来法で製造した実施例5 ( $\pm 2.2^\circ\text{C}$ ) に比べて、 $\pm 9^\circ\text{C}$ と良好な

値が得られた(図7参照)。

【0113】(実施例7) 本実施例7の製造工程を図14に示す。本例は実施例3と同様に、第1の調製工程(図中、調合1から $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ )にて媒体攪拌ミルを用い、 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ の粉体を得、更に $Y_2O_3$ と $Al_2O_3$ を加えて第2の調整工程(図中、調合2以降)にて媒体攪拌ミルによる粉砕を行うものである。

【0114】調合2では、サーミスタ素子として所望の抵抗値と抵抗温度係数となるように、 $aY(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3 \cdot b(Al_2O_3, Y_2O_3)$ の $a$ と $b$ が、 $a : b = 40 : 60$  ( $Al_2O_3 : Y_2O_3$ 、比は50 : 10)となるように、 $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ と $Al_2O_3$ と $Y_2O_3$ を秤量して全量2000gとする。

【0115】秤量した $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ と $Al_2O_3$ と $Y_2O_3$ を、実施例3と同様に粉砕処理(粉砕工程)したサーミスタ材料の原料スラリーをレーザ式粒度計で評価した結果、平均粒径は $0.3\mu\text{m}$ であった(図7参照)。これは、混合前の $Y_2O_3$ の平均粒径約 $1\mu\text{m}$ 及び $Al_2O_3$ の平均粒径約 $0.6\mu\text{m}$ よりも小さい。

【0116】粉砕後に得た $Y(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ と $Al_2O_3$ と $Y_2O_3$ の混合粉砕スラリーを、上記実施例5と同様に処理し、混合造粒粉を得る。続いて、この混合造粒粉を用いて、上記実施例5と同様に成形工程、及び、焼成工程を行い、外径 $\phi 1.60\text{mm}$ のサーミスタ素子を得る。このサーミスタ素子を実施例1と同様に、温度センサアッシーに組み込み、温度センサとする。作製されたサーミスタ素子および温度センサは、図2ないし図4のものと同構造である。

【0117】さらに、上記の第2の調製工程において、 $aY(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O_3 \cdot b(Al_2O_3, Y_2O_3)$ の調合モル比 $a : b$ が、 $a : b = 95 : 5$ 及び $5 : 95$ (ここで、 $Al_2O_3 : Y_2O_3$ の比は50 : 10)となるように秤量し、以下、同様の手順にてサーミスタ素子を作製し、温度センサに組み込んだ。ここで、本実施例の各素子は、調合モル比 $a : b$ が、40 : 60、95 : 5、5 : 95の順に、素子番号19、素子番号20、素子番号21とする。

【0118】番号19~21の素子を組み込んだ温度センサについて、実施例1と同様に抵抗値の温度特性を評価した結果を図12の表に示す。本実施例7のサーミスタ素子も、抵抗値温度特性に関して、実施例5と同様の効果を有するサーミスタ素子を提供できる。また、本実施例7の素子番号19 ( $a : b = 40 : 60$ ) のサーミスタ素子を用いた温度センサの温度精度は、実施例5 ( $\pm 2.2^\circ\text{C}$ ) 及び実施例6に比べて、 $\pm 5^\circ\text{C}$ と良好な値が得られた(図7参照)。

【0119】(実施例8) 本実施例8の製造工程を図15に示す。本例は、実施例4と同様に第1の調製工程

(図中、調合1からY(Cr<sub>0.5</sub>, Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>)を行い、Y(Cr<sub>0.5</sub>, Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>の粉体を得、更に、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を加えて第2の調整工程(図中、調合2以降)を行うものであり、混合工程にてボールミル、粉碎工程にて媒体攪拌ミルを用いる。

【0120】調合2では、サーミスタ素子として所望の抵抗値と抵抗温度係数となるように、aY(Cr<sub>0.5</sub>, Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>・b(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)のaとbが、a:b=40:60(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比は50:10)となるように、Y(Cr<sub>0.5</sub>, Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を秤量して全量2000gとする。

【0121】秤量したY(Cr<sub>0.5</sub>, Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を、実施例4と同様に粉碎処理(粉碎工程)したサーミスタ材料の原料スラリーをレーザ式粒度計で評価した結果、平均粒径は1.5μmであった(図7参照)。これは、混合前のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の平均粒径約1μm及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の平均粒径約0.6μmよりも大きい。

【0122】粉碎後に得たY(Cr<sub>0.5</sub>, Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合粉碎スラリーを、上記実施例5と同様に処理し、混合造粒粉を得る。続いて、この混合造粒粉を用いて、上記実施例5と同様に成形工程、及び、焼成工程を行い、外径φ1.60mmのサーミスタ素子を得る。このサーミスタ素子を実施例1と同様に、温度センサアッシーに組み込み、温度センサとする。作製されたサーミスタ素子および温度センサは、図2ないし図4のものと同構造である。

【0123】さらに、上記の第2の調製工程において、aY(Cr<sub>0.5</sub>, Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>・b(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の調合モル比a:bが、a:b=95:5及び5:95(ここで、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の比は50:10)となるように秤量し、以下、同様の手順にてサーミスタ素子を作製し、温度センサに組み込んだ。ここで、本実施例の各素子は、調合モル比a:bが、40:60、95:5、5:95の順に、素子番号22、素子番号23、素子番号24とする。

【0124】番号22~24の素子を組み込んだ温度センサについて、実施例1と同様に抵抗値の温度特性を評価した結果を図12の表に示す。本実施例8のサーミスタ素子も、抵抗値温度特性に関して、実施例5と同様の効果を有するサーミスタ素子を提供できる。また、本実施例8の素子番号22(a:b=40:60)のサーミスタ素子を用いた温度センサの温度精度は、実施例5(±2.2℃)に比べて、±9℃と良好な値が得られた(図7参照)。

【0125】ところで、実施例5~実施例8を比較すると、いずれのサーミスタ素子も、本発明の目的である良好な抵抗値の温度特性を示すが、センサの温度精度においては、実施例6~実施例8すなわち上記第2及び第3実施形態にて示した製造方法が、従来製法よりも優れて

いるといえる。つまり、実施例6~実施例8記載の製造方法では、良好な抵抗値の温度特性を達成しつつ、サーミスタ材料の微粒化により組成の均一混合をはかり、混合焼結体(M1M2)O<sub>3</sub>・Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成変動を低減することで、センサ毎の抵抗値のバラツキを低減できる。

【0126】(他の変形例)なお、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等のイットリア化合物と、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等のクロム化合物と、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等のマンガ化合物と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等のアルミニウム化合物から、上記実施例1~8のようなY(CrMn)O<sub>3</sub>と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(またはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の混合焼結体からなるワイドレンジ型サーミスタ素子を調製できることはいうまでもない。

【0127】また、上記の実施例1~8では、第1の調製工程において、仮焼成前の乾燥を熱風乾燥して混合固形体をライカイ機で粗粉碎して仮焼成を行っているが、組成の均一性を図るために、混合工程でバインダーを添加し、スプレードライヤにより造粒、乾燥した混合粉を仮焼成を実施することによっても、ワイドレンジ型サーミスタ素子を提供することができる。

【0128】同様に、組成の均一性を図るために、サーミスタ素子の製造工程の仮焼成を2回以上実施することによってもワイドレンジ型サーミスタ素子を提供することができる。上記各実施例1~8では、リード線の線径、長さをφ0.3×10.5(mm)、材質をPt100(純白金)としていたが、温度センサの形状、寸法及び温度センサの使用環境条件に応じて、リード線の形状、線径、長さを任意に選択でき、リード線の材質はPt100(純白金)のみならず、サーミスタ素子の焼成温度に耐えうる融点を持ち、リード線としての導電性が得られる、例えばPt80Ir20(白金80%、イリジウム20%)等の高融点金属も使用できる。

【0129】さらに、リード線抜けを防止する目的で、断面形状を円形以外、例えば矩形、半円等の形状とすることも可能であり、リード線表面にローレット加工等で凹凸を付与し、サーミスタ素子のリード線として使用してもよい。また、上記各実施例1~8では、サーミスタ素子の成形方法としてリード線をインサートして、金型成形を行っているが、サーミスタ原料(粉体)を用いて円柱成形体を成形後に、リード線を付与するための穴を開け、リード線を装填して焼成することで、リード線を形成し、サーミスタ素子を得ることができる。

【0130】また、上記円柱成形体を焼成後にリード線を形成し、サーミスタ素子を得ることも可能である。また、サーミスタ素子の原料にバインダー、樹脂材料等を混合添加して、押し出し成形に好適な粘度、固さに調整し、押し出し成形により、リード線を付与するための穴が形成されたサーミスタ素子の成形体を得、リード線を装填して焼成することで、リード線を形成したサーミスタ素子を得ることができる。

【0131】また、サーミスタ素子の原料に、バインダー、樹脂材料等を混合添加して、シート成形に好適な粘度、固さに調整し、厚さ200 $\mu$ mのシート状のサーミスタシートを得る。このサーミスタシートを5枚積層し厚さを1mmとし、金型により外径が $\phi$ 1.8mmリード線を付与するための穴を直径 $\phi$ 0.4mmで形成されたサーミスタ素子の成形体を得、リード線を装填して焼成することで、リード線を形成したサーミスタ素子の成形体を得ることができる。

【0132】なお、上記実施例5～実施例8において、 $Y_2O_3$ を多めに入れて仮焼成して $Y_2O_3$ が過剰の仮焼成体 $Y(Cr_{0.1}, Mn_{0.1})O_{1.5}$ を作り、その後、調合2にて混合焼結体が所望の組成比となるように、 $Y_2O_3$ 及び $Al_2O_3$ を加えるようにしてもよい。以上、本発明について述べてきたが、本発明のサーミスタ素子は、上記のごとく、低抵抗値及び低抵抗温度係数(例えば1000～4000( $^{\circ}K$ ))を示す(M1M2) $O_{1.5}$ と、サーミスタ素子の抵抗値を安定化する材料である $Al_2O_3$ (または $Y_2O_3$ と $Al_2O_3$ )との混合焼結体よりなる $a((M1M2)O_{1.5}) \cdot b(Y_2O_3)$ 、または $a((M1M2)O_{1.5}) \cdot b(Y_2O_3 + Al_2O_3)$ の一般式で示される材料である。

【0133】そのため、両者を適宜混合、焼成することにより、抵抗値及び抵抗温度係数を広い範囲で種々制御できるため、室温～1000 $^{\circ}C$ の広い温度域に渡って温度を検知可能で、室温～1000 $^{\circ}C$ の熱履歴等の信頼性の点からも抵抗値の変化がない安定した特性を持つサーミスタ材料を提供することができる(上記実施例1～8)。

【0134】また、本発明のサーミスタ素子の製造方法では、サーミスタ原料の微粒化により組成の均一混合を図り、組成変動を低減することで、サーミスタ素子の抵抗値のばらつきを低減し、室温～1000 $^{\circ}C$ において温度精度が $\pm 10^{\circ}C$ 以下に向上し(従来製造方法では、 $\pm 23^{\circ}C$ 程度)、温度センサの高精度化が可能となるサーミスタ素子を提供できる(実施例2～4及び実施例6～

\*8)。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1のサーミスタ素子の製造工程図である。

【図2】上記実施例1におけるサーミスタ素子の構成図である。

【図3】図2のサーミスタ素子を用いた温度センサの断面構成図である。

【図4】図3の温度センサの金属パイプの断面構成図である。

【図5】本発明の実施例1～実施例4のサーミスタ素子における抵抗値温度特性を示す図表である。

【図6】本発明の実施例2のサーミスタ素子の製造工程図である。

【図7】本発明の実施例1～実施例8のサーミスタ素子におけるセンサ温度精度を示す図表である。

【図8】本発明の実施例3のサーミスタ素子の製造工程図である。

【図9】本発明の実施例4のサーミスタ素子の製造工程図である。

【図10】本発明の比較例のサーミスタ素子の抵抗特性を示す図表である。

【図11】本発明の実施例5のサーミスタ素子の製造工程図である。

【図12】本発明の実施例5～実施例8のサーミスタ素子における抵抗値温度特性を示す図表である。

【図13】本発明の実施例6のサーミスタ素子の製造工程図である。

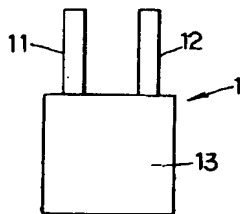
【図14】本発明の実施例7のサーミスタ素子の製造工程図である。

【図15】本発明の実施例8のサーミスタ素子の製造工程図である。

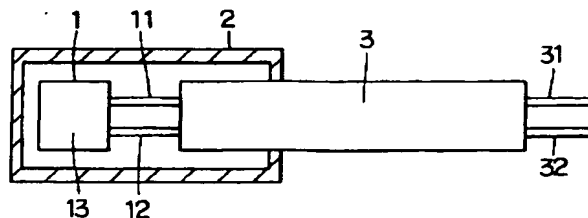
【符号の説明】

1…サーミスタ素子、2…金属ケース、3…金属パイプ、11、12…リード線、13…素子部、31、32…リード線、33…マグネシア粉体。

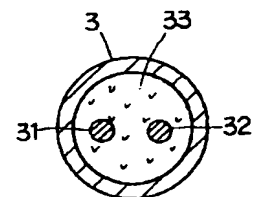
【図2】



【図3】

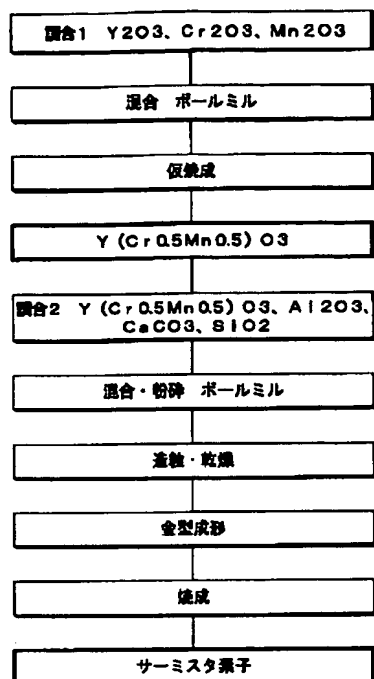


【図4】

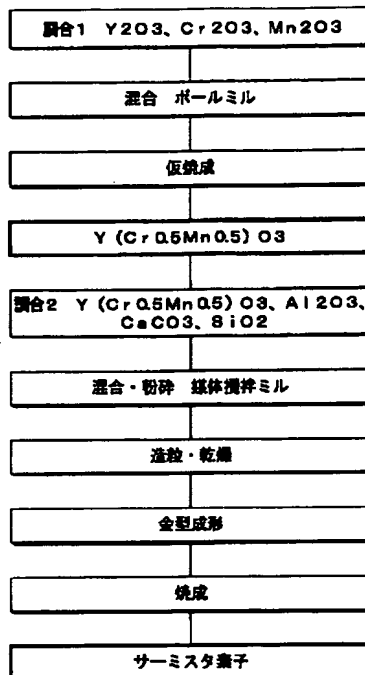




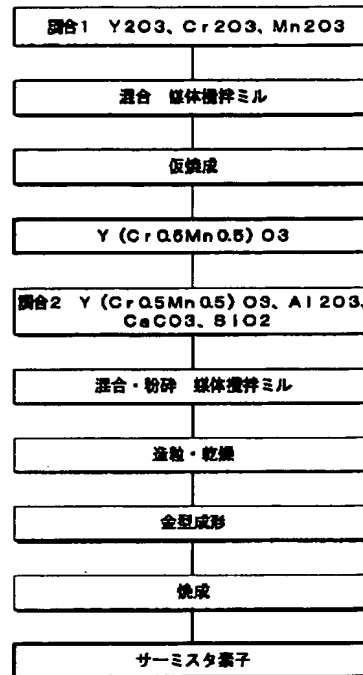
【図1】



【図6】



【図8】



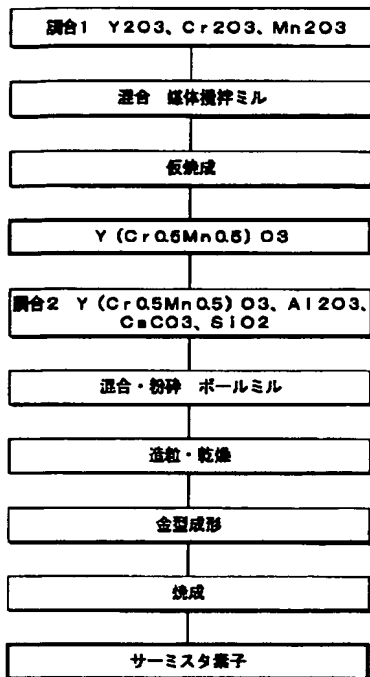
【図5】

素子番号	原料組成 (モル%)		抵抗値 (KΩ)		抵抗温度係数 $\beta$ (°K)	抵抗変化率 $\Delta R$ (%)
	Y (Cr0.5Mn0.5) O3	Al2O3	室温 (27°C)	100°C		
1,4, 7,10	40	80	50	0.07	2580	-5.0
2,5, 8,11	95	5	30	0.05	2510	-5.0
3,6, 9,12	5	95	100	0.1	2710	-5.0

【図7】

	粉砕時の原料成分	混合後の 平均粒径 (μm)	粉砕後の 平均粒径 (μm)	温度精度 (°C)
実施例 1	Y (CrMn) O3, Al2O3	1.7	2.5	±23
実施例 2	Y (CrMn) O3, Al2O3	1.7	0.4	±10
実施例 3	Y (CrMn) O3, Al2O3	0.3	0.3	±5
実施例 4	Y (CrMn) O3, Al2O3	0.3	1.6	±9
実施例 5	Y (CrMn) O3, Al2O3, Y2O3	1.7	2.3	±22
実施例 6	Y (CrMn) O3, Al2O3, Y2O3	1.7	0.3	±9
実施例 7	Y (CrMn) O3, Al2O3, Y2O3	0.3	0.3	±5
実施例 8	Y (CrMn) O3, Al2O3, Y2O3	0.3	1.5	±9

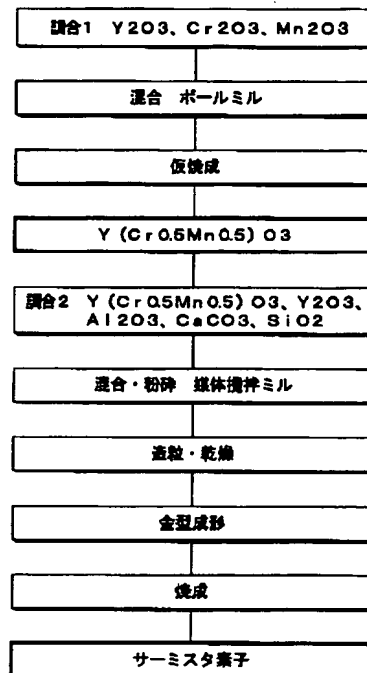
【図9】



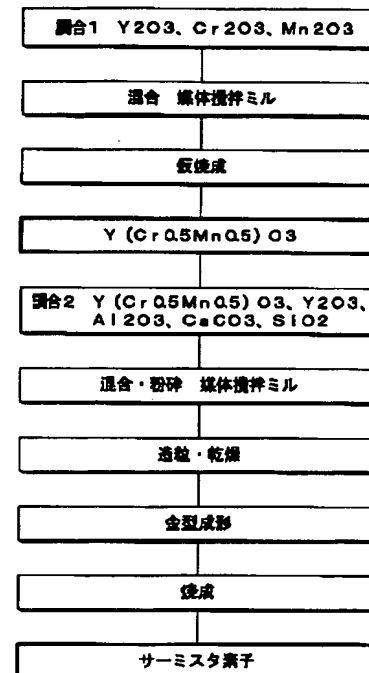
【図10】

素子部の組成	抵抗値 (KΩ)		抵抗温度係数 $\beta$ (°K)	抵抗変化率 $\Delta R$ (%)	
	室温 (27°C)	100°C			
Y (Cr0.5Mn0.5) O3	10	0.04	2170	-200	比較例1
YT103	>1000	0.2	12200	-400	比較例2

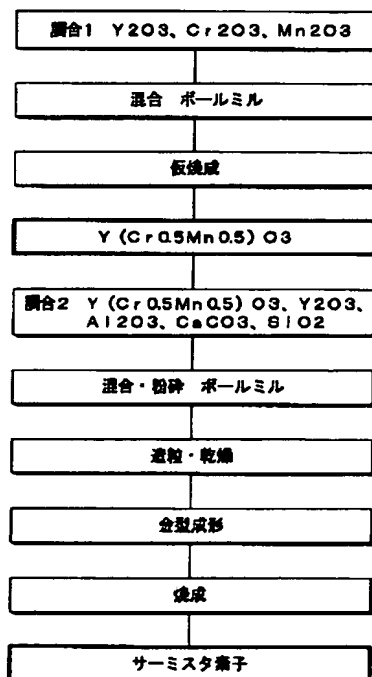
【図13】



【図14】



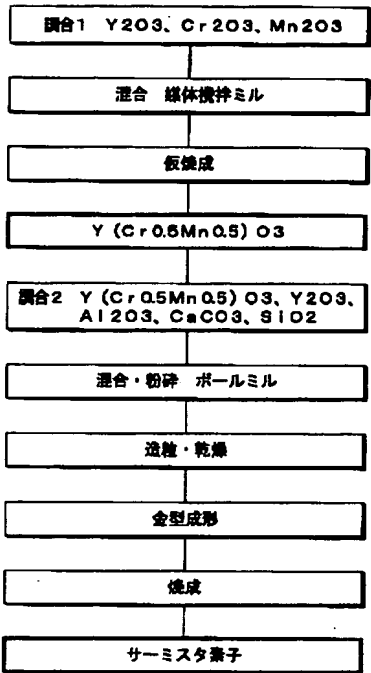
【図11】



【図12】

素子 番号	原料組成 (モル%)		抵抗値 (KΩ)		抵抗温度係数 β (°K)	抵抗変化率 ΔR (%)
	Y (Cr0.5Mn0.5) O3	Al2O3+Y2O3	25℃ (27℃)	1000℃		
13,16, 18,22	40	60	50	0.08	2530	-5.0
14,17, 20,23	95	5	30	0.05	2510	-5.0
15,18, 21,24	5	95	100	0.17	2500	-5.0

【図15】



フロントページの続き

(72)発明者 葛岡 馨  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内